

Precipitación de polimorfos de CaCO_3 en presencia de sulfato.

Iris Cuesta Mayorga (1, 2*), José Manuel Astilleros García-Monge (1, 2), Lurdes Fernández Díaz (1, 2).

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad Complutense de Madrid, 28040, Madrid (España).

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Calle del Dr. Severo Ochoa, 7, 28040 Madrid (España).

* corresponding author: iriscuesta@ucm.es

Palabras Clave: CaCO_3 , Polimorfismo, Sulfato. | **Key Words:** CaCO_3 , Polymorphism, Sulphate.

INTRODUCCIÓN

La precipitación polimórfica del CaCO_3 a partir de disoluciones acuosas es un problema clave en numerosas disciplinas, desde la geología hasta la ingeniería química y la biología. La formación de los distintos polimorfos de un compuesto en unas condiciones determinadas depende de factores termodinámicos y cinéticos. En el caso particular del CaCO_3 , las tres principales fases anhidras que pueden cristalizar a temperatura ambiente son la calcita (Cal), el aragonito (Arg) y la vaterita (Vtr), siendo el Arg estable en condiciones de alta presión, y la Vtr metaestable. Aun así, los tres polimorfos pueden formarse simultáneamente. Uno de los factores que más influyen en la selección polimórfica es la presencia de iones extraños en el medio de cristalización. Dicha influencia puede tener carácter cinético (inhibiendo la formación de una fase y permitiendo que una fase alternativa se forme) o termodinámico (incorporándose en la estructura de los polimorfos y modificando sus energías dando lugar a cruces de estabilidad) (Fernández-Díaz et al., 2010). Estas sustituciones pueden ser isomórficas. Este es caso de la sustitución de grupos SO_4^{2-} en la posición grupos CO_3^{2-} en las estructuras de los distintos polimorfos de CaCO_3 . Dicha sustitución puede modificar la estabilidad relativa de estos polimorfos (Fernández-Díaz et al., 2010; Tang et al., 2012; Wagterveld et al., 2014).

En trabajos anteriores se ha constatado a través de experimentos de carbonatación, de envejecimiento de precipitados en condiciones de alta basicidad ($\text{pH}=10,9$) que la incorporación SO_4^{2-} favorece la estabilización de la Vtr. Esta influencia del SO_4^{2-} es especialmente relevante dada la abundancia de este oxianión en la naturaleza, especialmente en ambientes evaporíticos.

En este trabajo presentamos los resultados de experimentos de envejecimiento de precipitados de CaCO_3 formados a partir de disoluciones con relaciones $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ entre 0 y 67,6 en condiciones próximas a la neutralidad ($\text{pH}=7,6$), las cuales son representativas de una mayor variedad de ambientes naturales que las

condiciones de alta basicidad estudiadas anteriormente. El objetivo del trabajo es mejorar nuestra comprensión de la influencia del SO_4^{2-} en el polimorfismo del CaCO_3 .

EXPERIMENTAL

Los precipitados se prepararon por mezcla de disoluciones (CaCl_2 , NaHCO_3 , y Na_2SO_4) y se mantuvieron en contacto con la fase líquida durante el envejecimiento. El volumen de las disoluciones fue de 100 mL. Todos ellos se llevaron a cabo con agitación y a temperatura ambiente ($22\pm 1^\circ \text{C}$). Las concentraciones empleadas vienen detalladas en la Tabla 1.

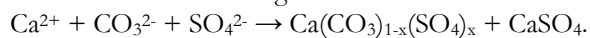
| Exp | CaCl_2 (M) | NaHCO_3 (M) | Na_2SO_4 (M) | $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ |
|-----|------------------------|-------------------------|---------------------------------|---|
| A0 | 0,05 | 0,05 | --- | 0 |
| A3 | 0,04 | 0,05 | 0,003 | 8,48 |
| A5 | 0,04 | 0,05 | 0,005 | 14,03 |
| A7 | 0,04 | 0,05 | 0,007 | 19,51 |
| A15 | 0,05 | 0,05 | 0,015 | 41,78 |
| A20 | 0,05 | 0,05 | 0,020 | 54,87 |
| A22 | 0,05 | 0,05 | 0,022 | 60,00 |
| A25 | 0,05 | 0,05 | 0,025 | 67,61 |

Tabla 1. Concentraciones de cada reactivo empleadas en los experimentos y ratio $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ calculado a partir de los valores de obtenidos mediante la simulación con PhreeqC.

Se consideraron períodos de envejecimiento de 5 minutos, 10 horas, 1 día, 3 días, 1 semana y 2 semanas. Trascurridos estos tiempos, los precipitados se separaron de la fase acuosa por filtración a través de membranas de acetato de celulosa ($0,45 \mu\text{m}$), se secaron en estufa, y se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia IR (Espectroscopia IR), y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Las características morfológicas de los cristales constituyentes de los precipitados de estudiaron mediante el microscopía electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción que resume los procesos que tienen lugar durante la precipitación y el envejecimiento de los sólidos formados es la siguiente:



En el momento de la mezcla de disoluciones, en todos los experimentos el sistema está sobresaturado ($\text{SI} > 0$) con respecto a los tres polimorfos de CaCO_3 (Vtr, Cal, Arg), y con respecto al yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Gp) en los experimentos A15-A25.

La evolución mineralógica de los precipitados a lo largo del envejecimiento depende directamente de la relación $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ inicial en la disolución. En todos los casos, en las primeras etapas del proceso, el precipitado está constituido casi exclusivamente por Vtr. La formación de este polimorfo se debe al control cinético, debido a la alta sobresaturación. La Vtr se transforma en Cal (en los experimentos A0-A5) en el proceso de envejecimiento, siendo éste el único polimorfo presente tras dos semanas de reacción. Esta transformación se retrasa progresivamente al aumentar $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$. En los experimentos A7-A20, una parte de la Vtr se transforma en Cal, pero a tiempos largos de envejecimiento se observa la precipitación de Arg. Tras 2 semanas, el precipitado está formado por tres polimorfos (Vtr, Cal, Arg), siendo la Cal minoritaria. En los experimentos A22, A25 no se observa Cal. Vtr, Arg y Gp forman el precipitado tras 2 semanas de reacción.

La morfología de la Cal evoluciona desde típico hábito romboédrico con caras $\{10\bar{1}4\}$, a cristales cada vez más alargados según $[001]$ (Figura 1).

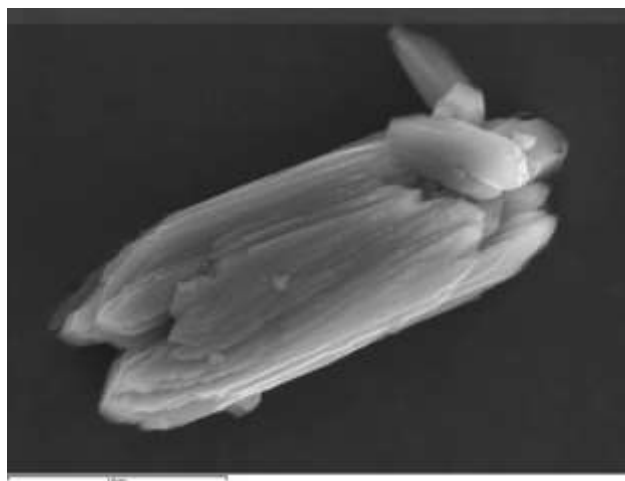


Figura 1. Cristales alargados de Cal en el experimento A5 tras 2 semanas de envejecimiento. Los análisis de EDS indican un contenido en S de 1,79% at.

Los análisis de EDS confirman la incorporación de S en la Cal y Vtr. La cantidad de S incorporada, aumenta con el ratio $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ inicial presente en la disolución. Sin embargo, la pendiente de dichas curvas disminuye al aumentar el ratio $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ inicial (Figura 2). Este comportamiento parece indicar que existe un límite para la incorporación de grupos SO_4^{2-} en la estructura de Vtr y Cal, incluso cuando ésta está favorecida por encima de su valor de equilibrio por el efecto de la alta

sobresaturación. Los análisis de EDS indican que la cantidad de S en la Cal es siempre mayor que el de la Vtr, lo que puede estar relacionado con que la Cal precipita más tarde que la Vtr, a partir de una disolución con una relación $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ mayor que la inicial. A lo largo del proceso de envejecimiento, el contenido de S en la Cal y Vtr disminuye progresivamente.

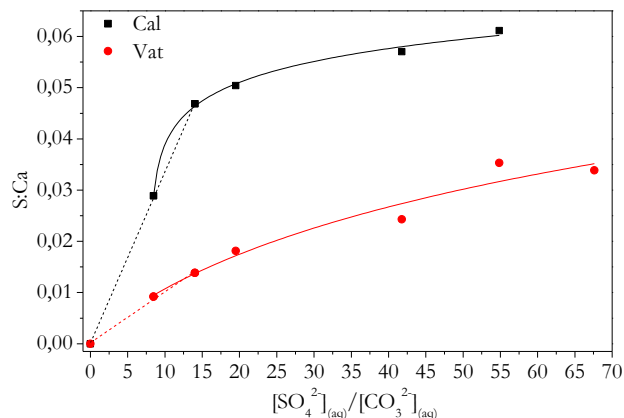


Figura 2. Relación atómica S:Ca en función de $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ inicial. Tanto la Cal (cuadrados negros) como la Vtr (círculos rojos) muestran la misma tendencia. Para valores de $[\text{SO}_4^{2-}] \leq 0,005\text{M}$, la tendencia es lineal (líneas discontinuas). Para valores $[\text{SO}_4^{2-}] \geq 0,003\text{M}$ la tendencia observada es logarítmica (líneas continuas).

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran cómo la presencia de SO_4^{2-} en el medio de cristalización, y en condiciones cercanas a la neutralidad, favorece:

- La formación de Vtr e inhibe su transformación en otros polimorfos.
- La disolución de la Vtr y su transformación en Arg vía disolución-cristalización durante el proceso de envejecimiento.

En las condiciones tratadas en este trabajo, la presencia de SO_4^{2-} ejerce una influencia de carácter termodinámico en la selección polimórfica de CaCO_3 .

REFERENCIAS

- Fernández-Díaz, L., Fernández-González, A., Prieto, M. (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO_3 polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 6064-6076. DOI: 10.1016/j.gca.2010.08.010.
- Tang, Y., Zhang, F., Cao, Z., Jing, W., Chen, Y., (2012): Crystallization of CaCO_3 in the presence of sulfates and additives: Experimental and molecular dynamics simulation studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, **377**, 430-437. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.02.069.
- Wagterveld R.M., Yu, M., Witkamp, G. J., (2014): Polymorphic change from vaterita to aragonite under influence of sulfate: The “morning start” habit. *Journal of Crystal Growth*, **387**, 29-35. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.044